云 南 植 物 研 究　1993; **15** (1): 89—91
Acta Botanica Yunnanica

小红参的乔木烷型三萜新成分（Ⅰ）

邹 澄　郝小江　陈昌祥　周 俊
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204）

摘要 从小红参（*Rubia yunnanensis* Diels.）中分得 3 个乔木烷型三萜成分，其中 2 个为新化合物，经光谱解析与化学方法证明其结构为 3*β*，7*β*，28–三羟基–19α–乙酰氧基乔木–9（11）–烯和 7*β*，28–二羟基–19α–乙酰氧基乔木–9（11）–烯–3–酮，并分别命名为茜草乔木醇 G 和茜草乔木酮 A。另一个化合物为已知茜草乔木醇 A。

关键词 小红参；茜草科；乔木烷；茜草乔木醇 G；茜草乔木酮 A

NEW ARBORANE TYPE TRITERPENOIDS FROM RUBIA YUNNANENSIS（Ⅰ）

ZOU Cheng, HAO Xiao–Jiang, Chen Chang–Xiang, ZHOU Jun
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract Two new arborane type triterpenoids, rubiarbonol G (1) and rubiarbonone A (2), together with rubiarbonol A, were isolated from the roots of *Rubia yunnanensis* Diels. Their structures were elucidated as 19α–acetoxy–3*β*, 7*β*, 28–trihydroxy–arbor–9 (11) –ene and 19α–acetoxy–7*β*, 28–dihydroxyarbor–9 (11) –en–3–one by spectral and chemical methods, respectively.

Key words *Rubia yunnanensis*; Rubiaceae; Arborane; Rubiarbonol G; Rubiarbonone A

茜草为我国传统中药，有行血、止血、通经活络、止咳等功效。近来由于从茜草（*Rubia cordifolia* L.）刺茜草（*R. akane* Nakai）[1, 2] 中发现了高活性低毒的抗癌成分，引起人们对该属植物的深入研究。小红参（*Rubia yunnanensis* Diels.）民间用作茜草代用品[1]，其化学成分未见报道。我们从小红参的甲醇提取物中分到 19 个乔木烷型三萜成分，本文报道其中 3 个成分：一个为已知的茜草乔木醇 A（3）[3]，另两个为新成分，茜草乔木醇 G(1)和茜草乔木酮 A(2)。

(1) R_1=OH, R_2=H, R_3=Ac
(2) R_1,R_2=O, R_3=Ac
(3) R_1=OH, R_2=R_3=H

化合物 **3** 为无色针晶，mp 260—262℃，其光谱数据及物理常数均与文献[3]报道的茜草乔木醇 A 完全一致，故 3 确定为茜草乔木醇 A。

1992–02–10 收稿，1992–07–13 修回

化合物**1**为无色针晶，mp 170—173℃，对 Liebermann 反应呈正反应，分子式 $C_{32}H_{52}O_5$（质谱和碳谱）。与茜草乔木醇 A（3）相比较，其^{1}H NMR 与^{13}C NMR 谱除多一乙酰氧基信号〔δ 2.13（3H，s）及 21.81（s），171.00（s）〕外，其余信号极为相似。化合物**1**经皂化反应，所得产物为**3**，提示**1**是**3**的乙酰化物。比较二者的 ^{13}C NMR 谱，发现**1**的 C-19 信号较 3 向低场位移 4.05 ppm，C-18 与 C-20 信号则分别向高场位移 3.67 ppm 及 3.04 ppm（表 1），提示 C-19 上连着乙酰氧基。比较二者的 ^{1}H NMR 谱发现**1**的 H-19 信号为 δ 6.04（1H，td，J=10，3Hz），较之**3**的 δ5.05（1H，td，J=10，3Hz）向低场位移了约 1.0 ppm，偶合情况完全一致，也说明 C-19 上连有乙酰氧基，且与**3**的 19 位羟基一样都是处于 α 位。基于以上事实，茜草乔木醇 G 结构为 3β，7β，28-三羟基-19α-乙酰氧基乔木-9（11）-烯。

化合物**3**为无色针晶，mp 152—155℃，对 Liebermann 反应呈正反应，分子式 $C_{32}H_{50}O_5$（质谱和碳谱）。^{13}C NMR 谱提示**2**与**1**为同一类型化合物，所不同的是 C-3 信号向低场位移至 δ215.22（s），C-2 及 C-4 化学位移向低场分别位移 6.36 ppm 和 7.88ppm（表 1），同时 4 位上两个甲基信号也发生明显改变，各由 δ 28.77 和 16.42 位移至 δ 25.42 和 21.12 ppm，其^{1}H NMR 谱与 1 相比较，δ3.50 处 H-3 信号消失，同时在 δ2.85 处出现一组 2 个质子的多重峰（为羰基 α 位质子）。以上事实说明茜草乔木酮 A 结构为 7β，28-二羟基-19α-乙酰氧基乔木-9（11）-烯-3-酮。

有趣的是在自然界中迄今已发现的乔木烷型三萜化合物为数颇少，茜草属中一系列该类型化合物的存在，在化学分类学上可能具有一定意义。

实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定，未经校正；Perkin-Elmer 577 型分光光度计测定红外光谱，KBr 压片；Brucker AM-400 型波谱仪测定 ^{1}H 和 ^{13}C 核磁共振谱，C_5D_5N 为溶剂；Finnigan-4510 型质谱仪测定质谱，EI，70eV。

10 kg 小红参根粉，甲醇提取 3 次，回收溶剂后得 1.0 kg 粗提物，经活性碳柱层析，（$CHCl_3$，EtOAc 和 $CHCl_3$：CH_3OH v/v 3：2 洗脱），Sephadex-LH20 柱层析（CH_3OH：H_2O，v/v，8：2）及硅胶柱层析（$CHCl_3$-CH_3OH），得 0.64 g 化合物 3，0.024 g 化合物 1 和 0.037 g 化合物 2，得率分别为：0.0064%，0.00024%和 0.00037%。

茜草乔木醇 G（rubiarbonol G）（1），无色针晶 $C_{32}H_{52}O_5$，mp 170—173℃；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3415，1700，1624；MS m/z：516（M$^+$，$C_{32}H_{52}O_5$）；^{13}C NMR 数据见表 1；^{1}H NMR 数据见表 2。

表 1 化合物 1—3 的 ^{13}C NMR 化学位移值（δ 值，吡啶）

Table 1 ^{13}C NMR Chemical Shifts of Compounds 1—3（δ value，Py-d_5）

	C-1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	37.20	28.82	78.16	39.56	49.11	33.90	72.20	49.42	148.08	39.99	116.80
2	37.40	35.18	215.22	47.44	49.30	34.44	71.58	49.91	146.41	38.12	118.01
3	37.10	28.82	78.15	39.55	49.11	33.96	72.26	49.53	147.79	39.92	117.43
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	1	22
1	36.65	39.56	40.32	33.13	33.63	48.46	56.41	74.87	40.47	57.69	30.28
2	36.60	39.49	40.28	33.05	33.56	48.41	56.32	74.75	40.43	57.61	30.25
3	37.73	38.49	40.36	33.14	33.46	49.11	60.08	70.82	43.51	58.18	30.83
	23	24	25	26	27	28	29	30		Ac-Me	Ac-CO
1	28.77	16.42	22.14	17.13	16.51	63.25	23.13	23.36		21.81	171.00
2	25.42	21.12	22.03	16.97	16.35	63.22	23.09	23.31		21.76	170.90
3	28.82	16.50	22.16	17.37	16.86	63.02	25.52	23.73		—	—

表 2　化合物 1—3 的 ¹H NMR 光谱数据（吡啶）

Table 2　¹H NMR Spectra Data of Compounds 1—3 (Py–d_5, Coupling Constants in Hz)

H	1	2	3
H–3	3.50(dd,11,5)	—	3.47(dd,10,5)
H–6	2.30(m)	2.28(m)	2.29(m)
H–7	4.05(td,10,5)	4.00(td, 10,5)	4.07(td,10,5)
H–11	5.41(brd,6)	5.35(brd,6)	5.52(brd,6)
H–15	2.77(dt,14,3)		2.82(dt,15,4)
H–18	2.40(d,10)	2.38(d,10)	2.35(d,10)
H–19	6.04(td,10,3)	6.04(td,10,3)	5.05(td,10,3)
CH_3–23	1.23(s)	1.24(s)	1.23(s)
CH_3–24	1.09(s)	1.03(s)	1.09(s)
CH_3–25	1.18(s)	1.15(s)	1.18(s)
CH_3–26	1.27(s)	1.26(s)	1.34(s)
CH_3–27	1.36(s)	1.36(s)	1.43(s)
CH_3–28	4.26;3.93(d,11)	4.25;3.93(d,11)	4.22;4.09(d,11)
CH_3–29	0.88(d,6)	0.89(d,6)	0.96(d,6)
CH_3–30	0.98(d,6)	0.99(d,6)	1.09(d,6)
CH_3–CO	2.13(s)	2.14(s)	—

茜草乔木酮 A (rubiarbonone A)(2)，无色针晶，$C_{32}H_{50}O_5$，mp 153—155℃；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3400, 1700, 1660; MS m／z: 514 (M^+, $C_{32}H_{50}O_5$)；^{13}C NMR 数据见表 1；^{1}H NMR 数据见表 2。

茜草乔木醇 A (rubiarbonol A) (3)，无色针晶，$C_{30}H_{50}O_4$，mp 260—262℃；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3310, 1639cm^{-1}; MS m／z: 474 (M^+, $C_{30}H_{50}O_4$;　^{13}C NMR 数据见表 1；^{1}H NMR 数据见表 2。

茜草乔木醇 G (1) 的皂化反应：取 2 mg 茜草乔木萜醇 G (1)，以 2%的 KOH 处理，放置过夜，然后以稀盐酸中和至中性，溶液与茜草乔木醇 A (3) 通过高效薄层板对照，以石油醚–丙酮 (6 : 4) 展开，硫酸显色，二者 Rf 值 (0.44) 完全一致。

致谢　本文所有光谱数据均由本室仪器分析组测定。结构鉴定过程中与张宏杰同志进行过有益的讨论。

参 考 文 献

〔1〕 王素贤，华会明，吴立军等. 中药茜草的研究进展. 沈阳药学院学报 1990; 7: 303—308

〔2〕 Itokawa H. Takeya K, Mihara K, et al. Studies on the antitumor cyclic hexapeptides obtained from Rubiae radix. *Chem Pharm Bull* 1983; **31**: 1424

〔3〕 Itokawa H, Qiao Y F, Takeya K. New arborane type triterpenoids from Rubia cordifolia var. pratensis and R. oncotricha. *Chem Pharm Bull* 1990; **38** (5): 1435—1437